

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-506838

⑬ 公表 平成5年(1993)10月7日

⑤ Int. Cl.⁵
 C 03 C 25/02
 C 08 F 299/06
 C 09 D 175/16

識別記号 B
 MR X
 P D Z

序内整理番号
 7821-4G
 7442-4J
 8620-4J*

審査請求有
予備審査請求有

部門(区分) 3(1)

(全16頁)

④ 発明の名称 ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

② 特願 平3-512088
⑥ ⑦ 出願 平3(1991)6月13日

⑧ 翻訳文提出日 平5(1993)3月1日

⑨ 国際出願 PCT/US91/04233

⑩ 国際公開番号 WO92/04388

⑪ 国際公開日 平4(1992)3月19日

優先権主張 ⑫ 1990年8月29日 ⑬ 米国(US) ⑭ 574,705

② 発明者 ラビン、ステイブン・クレイ アメリカ合衆国イリノイ州60084、ウォーコンダ、ノース・イースト・レイクショア・ドライブ 26478

③ 出願人 アライドーシグナル・インコー アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245、モーリスタウン、コロンビア・ロード 101、ビー・オー・ボックス 2245

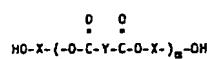
④ 代理人 弁理士 湯浅 恒三 外6名

⑤ 指定国 A T(広域特許), A U, B B, B E(広域特許), B G, B R, C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F I, F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, K P, K R, L K, L U(広域特許), M C, M G, M W, N L(広域特許), N O, P L, R O, S D, S E(広域特許), S U

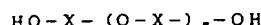
最終頁に続く

請求の範囲

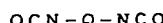
1. 本質的に下記の反応生成物からなる、光ファイバーの被覆用組成物：

(a) 本質的に下記の反応生成物からなるビニルエーテルウレタンオリゴマー
(i) 次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル

または次式のヒドロキシル末端基付きポリエーテル

(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、
mは1-約100の平均値を有する)：

および(ii) 次式のジイソシアネート

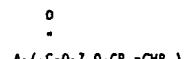


(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)

または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、
および(iii) 次式のヒドロキシモノビニルエーテル(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である)

(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー



(式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、
R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である)：

(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー



(式中、n'は1-4であり、

R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、
Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2または

特表平5-506838 (2)

R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、

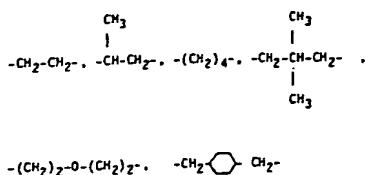
そして

Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基である

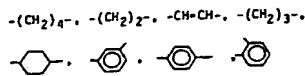
は3価の基である)。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

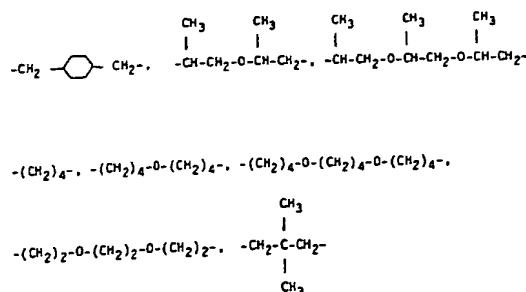
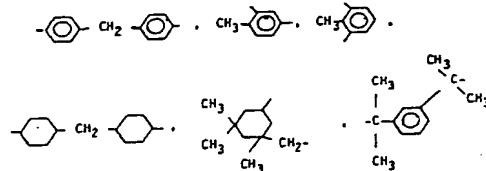
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



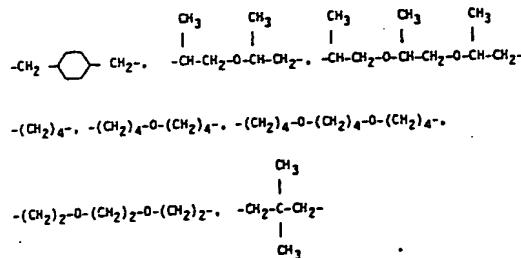
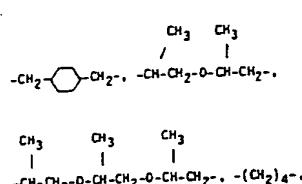
R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基である。

4. (c) のビニルエーテルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、

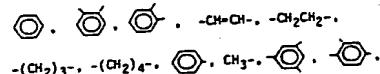
そして

Dが下記よりなる群から選ばれる

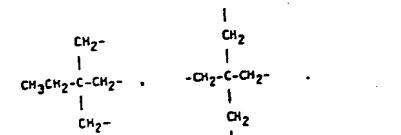
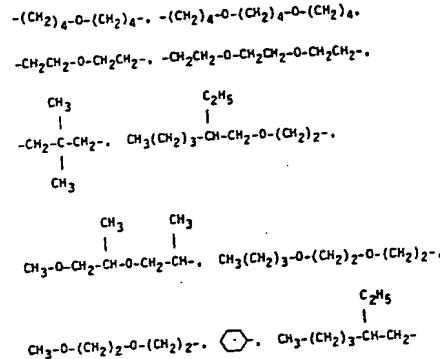


3. (b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



5. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約50-85重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約50重量%であり、(c) のアルコール類から説明されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約50重量%であり、(b) および(c) の合計が50重量%を越えず、該組成物がさらに約0.1-5重量%のカチオン性光開

特表平5-506838 (3)

・剤、および所望により最高で約3重量%の熱硬化安定剤を含む組成物。

6. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約30~75重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約70重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約70重量%であり、(b) および(c) の合計が70重量%を越えず、該被膜がさらに0.1~5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱硬化安定剤を含む組成物。

7. 請求の範囲第5項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約60~80重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが約5~40重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で35重量%であり、(b) および(c) の合計が40重量%を越えない組成物。

8. 請求の範囲第6項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約40~70重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが20~60重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約40重量%であり、(b) および(c) の合計が60重量%を越えない組成物。

9. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；
- (b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (c) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (d) 有効量のカチオン性光開始剤。

10. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよ

び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

(b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；

(c) 2-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル；

(d) 有効量のカチオン性光開始剤。

11. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートを4,4'-ジフェニルメタジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

(b) 1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル；

(c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；

(d) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；

(e) 有効量のカチオン性光開始剤。

12. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートを4,4'-ジフェニルメタジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

(b) 1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル；

(c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；

(d) グルタル酸と4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルの反応生成物；

(e) 有効量の光開始剤。

13. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の硬化した組成物で被覆された光ファイバー。

14. 請求の範囲第5項または第7項に記載の組成をもつ第1被膜を有する光ファイバー。

15. 請求の範囲第6項または第8項に記載の組成をもつ第2被膜を有する光ファイバー。

明細書

ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

先行技術

本発明は一般に光ファイバーの分野、より詳細にはそれらのファイバーに付与される被膜および被覆ファイバーに関するものである。

光ファイバーは大量のデータを長距離にわたって搬送する能力のため、近年一般的になってきた。しかしこれは透過率損失の極めて低い光ファイバーが開発されて初めて可能となった。これらの光ファイバーは、光の最大透過率を得るために0.6~1.6ミクロンの狭い範囲の波長をもつ光を用いて操作される。損失は光の散乱、吸収、および“マイクロベンディング”と呼ばれる欠陥——これはファイバー軸のわずかな変形により生じる光散乱を意味する——に起因するものであった。これらのマイクロベンディングは被膜欠陥、熱収縮および外部応力に起因するものであった。ガラスファイバーを保護し、ファイバーに強度を与え、かつマイクロベンディングに帰せられる損失を軽減するために、ガラスファイバーを被覆するのが望ましいことが認められている。

被膜の特性は用いられる種類に依存するが、当技術分野で一般的であるように2層を用いる場合、内層は-40°Cに及ぶまで低い弾性率をもち、熱および加水分解に対して安定であり、ガラスに対して良好な付着性をもつべきであり、また水素を発生すべきでない（これはファイバーと反応して光の透過率を低下させる可能性がある）。2層系の外層は、ファイバーおよび内層被膜を保護するのに役立ち、従って異なる要件を満たさなければならない。外層は強靭かつ耐摩耗性であり、熱および加水分解に対して安定でなければならず、また水素を発生すべきでない。

シリコーンまたはゴム配合物も用いられてはいるが、実際に最も一般的に用いられる被膜はアクリレートから誘導されたものである。これらの被膜は普通はガラスファイバーが溶融状態から延伸された直後に付与されるので、最も広く用いられているアクリレートは迅速に紫外線硬化しうるものである。これらのアクリ

特表平5-506838 (4)

レートの代表例は、多官能性アクリレート末端基付きモノマーおよびオリゴマーである。外層はウレタンアクリレートまたはエポキシアクリレートのコポリマーである場合が極めて多く、これらも紫外線照射により硬化しうるものである。アクリレートは健康上の害を及ぼし、また脆くなりやすく、かつ水分を吸収しやすいと考えられるので、固有の欠点をもつ。

米国特許第4,472,019号明細書には、ファイバーオプティクス用フィラメントに用いるトップコートが示される。この被膜は3部分からなる。第1はジエチレン系末端基付きポリウレタンであり、これはビニルエーテル末端基付きポリウレタン、たとえばヒドロキシブチルビニルエーテルとの反応により形成されたものであってもよい。第2部分はビスフェノールのジグリジルエーテルのジエチレン性不飽和エステルであり、これもビニルエーテル末端基付き化合物であってもよい。第3部分はモノエチレン性不飽和モノマー、たとえばN-ビニルビロリドンである。このように、アクリレート末端基が好みしいが、ビニルエーテル末端基も使用しうるとその特許権者らは示唆している。しかしアクリレートおよびビニルエーテルは種々の特性を備えたポリマーを与えるので、当業者はこの記載から、適切に選択した場合にビニルエーテル末端基付き化合物がアクリレート末端基付き化合物を上回る利点をもつ可能性があり、卓越した特性を得るために代替となりうるとは結論しないであろう。

米国特許第4,682,851号明細書には、米国特許第4,472,019号明細書の外塗りとは異なるが、同一の所有者に譲渡された下塗りが記載されている。この下塗りは柔軟かつ強粉でなければならず、従って外塗りのものと異なる組成をもつ。この下塗り組成物は3成分を含む—第1はオリゴマーであり、イソシアネートと結合し、エチレン性不飽和基（ビニル性であってもよい）を末端基とするポリアルキレンポリエーテルであってもよい。第2成分は10°C以下のTgを有するモノエチレン性不飽和モノマーであり、ビニル性であってもよい。第3成分は、水素結合に対する強力な容量を有するモノエチレン性不飽和モノマーであり、これはビニル性不飽和を含まない。一般にビニル性不飽和につき述べられているが、アクリル系末端基が好みしいことは明らかである。この組成物は、

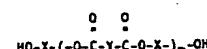
ビニル性不飽和を含まない第3成分の使用により本発明と区別されるが、ビニルエーテルが光ファイバー用下塗りを提供しうるという示唆以上のこととは当業者に見出せない；事実、アクリル系末端基へ方向付けられ、ビニル末端基は劣ると予想するであろう。

本発明者らは、ビニルエーテル系ポリマーを配合することによって、従来用いられているアクリレート樹脂より高い硬化速度、改良された低温特性、改良された耐湿性、および低い毒性を有する優れたガラス光ファイバー用被膜を提供しうることを見出した。以下の考査から分かるように、公称組成は極めて類似するが、内層および外層の双方の要件を満たし得る被膜を調製することができる。

発明の概要

出願中の米国特許出願第07/350,068号明細書のビニルエーテルウレタンオリゴマーを、エステルまたはアルコール類から誘導し得る単官能性または多官能性ビニルエステル末端基付きモノマーと共に用いた組成物からファイバーオプティクス用被膜を調製することができる。これらの被膜用組成物は、ビニルエーテル類を反応させて目的の被膜を形成するのに有効な量の光開始剤を含有する。

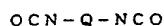
ビニルエーテルウレタンオリゴマーは、下記のものを反応させることにより得られる：(i) 次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である、

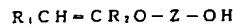
mは1-約100の平均値を有する)、

および(ii) 次式のジイソシアネート



(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)

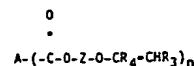
または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、
および(iii) 次式のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、28-約500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)。

これらのビニルエーテルウレタンオリゴマーは次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーと混和される。



式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₄およびR₃は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である。

この配合物は、次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーをも含む。

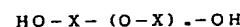


式中、n'は1-4であり、

R₅およびR₆は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基である。

別形態においては、ビニルエーテルウレタンオリゴマーは(i)のポリエステル全体または一部が下記一般式のヒドロキシ末端基付きポリエーテルにより交換されたものであってもよい。



式中、mおよびXは(i)のポリエステルに関して定めたものである。

光ファイバー用の第1(内側)被膜は、全組成物を基準として、50-85重量%のビニルエーテルウレタンオリゴマー、最高で50重量%のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー、および最高で50重量%の、アルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー（これら2種のモノマーに関する合計は50%を超えない）、ならびに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む。エステルモノマーまたはアルコール類から誘導されるモノマーは、ビニルエーテル末端基において単官能性または多官能性のいずれであってもよいが、モノマーのうち1種は単官能性であることが好みしい。

光ファイバー用の第2(外側)被膜は、30-70重量%のビニルエーテルウ

特表平5-506838 (5)

レタンオリゴマー、最高で70重量%のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー、および最高で70重量%の、アルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー（これら2種のモノマーに関する合計は70%を越えない）、ならびに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所量により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む。

好みしい形態の説明

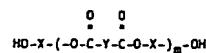
光ファイバー用の被膜は、出願中の米国特許出願第07/350,068号明細書（参考としてここに引用する）のビニルエーテルウレタンオリゴマーを関連のモノマーと混和することにより調製しうる。被膜前駆物質を形成するために反応させる化合物につき以下述べる。

ビニルエーテルウレタンオリゴマー

これらのオリゴマーは(i)ヒドロキシル末端基付きポリエステルまたはポリエーテル、(ii)ジイソシアネートおよび(iii)ヒドロキシモノビニルエーテルを反応させることにより製造される。

ポリエステル/ポリエーテル

ポリエステルはヒドロキシル末端基付きであり、一般に次式により定められる。



式中、XおよびYは、2.8-約500の分子量を有し、アルキレン、アリレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

mは1-約100の平均値を有する。

XおよびY部分は、アルキレン基、特に最高で約20個の炭素原子を含むもの、シクロアルキレン基、アリレン基またはアルアルキレン基である。使用しうるアルキレン部分の例には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ベンチ

式中、Xおよびmは前記にポリエステルに関して定めたものである。

これらのポリエーテルを用いる場合、Xは好みしくは-CH₂-CH₂-、-CH₂(CH₂)_nCH-および-CH₂CH₂CH₂CH-であろう。

ジイソシアネート

ジイソシアネートは一般に式O-CN-Q-NCOにより記載することができ、式中のQはアルキレン、アリレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である。

広範なジイソシアネートを用いることができ、下記の物質により例示しうる：トルエンジイソシアネート(TDI)、ローおよびm-フェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(デスマジュールW)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-ジメチル-4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロタリニジイソシアネート、ナラタリン-1,5'-ジイソシアネート、ビス(2-メチル-3-イソシアネートフェニル)メタン、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMHD)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)。

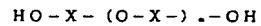
2以上の官能基を有するポリイソシアネート、たとえば米国特許第4,433,067号明細書に記載され、考察されているもの、特にそこに記載されるメチレンジフェニルジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネート、殊に4,4'-異性体およびウレトントイミン改質MDIも使用しうる。ポリイソシアネートといふ語には、ポリイソシアネートと活性水素含有物質との重合ポリマーも含まれ、その際ポリイソシアネートを一般に約0.05-約0.3当量のポリオールと反応させる。多數のポリイソシアネートが適しているが、実際には経済性および一般的な入手しやすさのためMDIおよびTDIを基礎とするポリイソシアネートが好みしいであろう。ただし脂防族イソシアネートは非貢献性を示し、これらは被膜に関して特に重要である。

レン、ヘキシレン、ヘプタレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレンおよびアイコシレンが含まれる。アリーレン基の例には、フェニレン、ナフチレン、アントリレン、フェナントリレンなどが含まれる。シクロアルキレン基の例には、シクロベニチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプタレン、シクロオクチレン、および環上に1個または2個以上のアルキル基を含むシクロアルキレン基が含まれる。同様に、Yとして採用しうるアリーレン基も芳香環上に1個または2個以上のアルキル基を含むことができ、その際にそれらのアルキル基は最高で約6個の炭素原子を含む。アルアルキレン基の例には、ベンジレン、1-フェニチレン、2-フェニチレン、3-フェニルプロピレン、2-フェニルプロピレン、1-フェニルプロピレンなどが含まれる。特に有用なY基は、-(CH₂)_n-基（式中のnは2、3または4である）；1,2,1,3または1,4-フェニレン基；および1,4-シクロヘキシレン基である。特に有用なX基は、-CH₂CH₂-；-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-；-CH₂-(CH₂)_nCH₂-；-(CH₂)_n-基（式中のnは4または6である）；-CH₂-；(CH₂)_nCH₂-；1,4-フェニレン；および1,4-ビス(メチル)フェニレンである。

Mは1-約100、好みしくは1-10の整数であろう。

特に好みしいヒドロキシル末端基付きポリエステルには、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(ネオベンチルアジペート)、ポリ(1,4-ブタジンアジペート)、ポリ(1,6-ヘキサンアジペート)、ポリ(ネオベンチルイソフタレート)、ポリ(1,6-ヘキサンイソフタレート)が含まれる。混合ジオール類または酸類から誘導されるポリエステルが有用であろう。ポリエステルの好みしい分子量は約500-5000であろう。

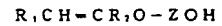
別形態においては、ビニルエーテルウレタンオリゴマーのポリエステル成分全体または一部を次式のポリエーテルにより交換することができる。



極めて好みしいイソシアネートには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(デスマジュールW)および1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

ヒドロキシモノビニルエーテル

前記オリゴマーエステルの製造に用いられるビニルエーテル末端基付きアルコール類は、アルキレンとジオールの付加物に相当する構造をもつ。しかしこれらのビニルエーテル末端基付きアルコール類は他の方法で製造することもでき、それらを製造する方法は本発明の一部ではない。アルキレンは一般式R₁CH=CR₂を有し、ジオールは一般式HO-Z-OHを有する。本発明のビニルエーテル末端基付きアルコール類の一般式は下記のものである。



基R₁およびR₂は互に無関係に、水素原子、および1-10個の炭素原子を含む低級アルキル部分よりなる群から選ばれるが、1-約4個の炭素原子を含むものが好みしい。R₁およびR₂の双方がアルキル部分ではないことが好みしい。双方が低級アルキル基である場合、これにより本発明のオリゴマーの重合速度が好みしくないほど低下するからである。R₁がアルキル部分である場合、R₂は水素であることが好みしく、逆にR₁がアルキル部分である場合、R₂は1-4個の炭素原子を含むアルキルであることが好みしい。好みしい形態においては、R₁またはR₂がメチル基であり、R₁およびR₂が水素である。さらにいっそ好みしい形態においては、R₁およびR₂の双方が水素である。

Zは、2.8-約500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であろう。

ジオールのうち、重要な1群はアルキレングリコール、HO(C₂H₄)_nOHからなり、式中のnは2-約10の整数である。直鎖アルキレングリコール、H

特表平5-506838 (6)

$\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (ポリメチレンジオール)、すなわち n が 2-約 10 の整数であるもの、特に n が 2-約 6 であるものが特に有用である。この群の員子の例は、ジオール、たとえばエチレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールおよび 1, 10-デカジオール (デカメチレンジグリコール) である。

非直鎖または分枝鎖アルキレンジオールを用いることもでき、この場合それらのグリコールは 3-約 10 個の炭素原子を含む。その例には 1, 2-ブロビレングリコール、2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロバンジオール (ノナベンチルグリコール) が含まれる。

他の有用な 1 群のジオールはポリアルキレンジグリコール、特にポリ (エチレン) グリコール、 $\text{HO}[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]\text{OH}$ 、およびポリ (ブロビレン) グリコール、 $\text{HO}[-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{O}-]\text{OH}$ であり、これらの式中の m は 1-約 50 の整数であり、ただしより普通には m は 1-約 10、極めて好ましくは 1-約 5 の整数である。これらのグリコール類の例には、ジエチレンジグリコール、トリエチレンジグリコール、テトラエチレンジグリコール、ベントエチレンジグリコール、ヘキサエチレンジグリコールなど、およびブロビレンジグリコール同族体が含まれる。

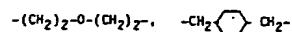
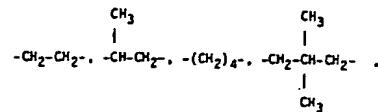
特に重要なものは、Z がシクロアルカン、たとえばシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘプタンまたはシクロオクタンを母体とする 2 倍の基であるもの、好ましくはビスヒドロキシアルキル誘導体の場合である。好ましいジオールは 1, 3-ビス (ヒドロキシアルキル) シクロヘキサン類、ならびに 1, 4-ビス (ヒドロキシアルキル) シクロヘキサン類、シクロヘプタン類およびシクロオクタン類、特にシクロヘキサン類である。以上に明記したものと異なる位置において置換されたジオールを本発明に用いることができるが、必ずしも等しい結果が得られるわけではない。ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン類は対応するフタル酸の還元によって容易に得られるので好ましく、それらのうち 1, 4-

ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサンが好ましい。

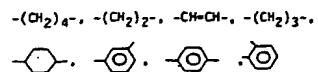
アセチレンと上記ジオールの反応により製造されるヒドロキシモノビニルエーテルのうち特に好ましいものには、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE)、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル (CHMVE)、2-ヒドロキシエチルシビニルエーテル、トリエチレンジグリコールモノビニルエーテル、およびジエチレンジグリコールモノビニルエーテルが含まれる。

ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーの特に好ましい形態には、成分が下記により定められるものが含まれる。

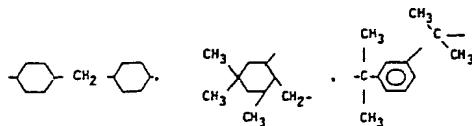
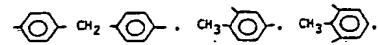
X が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であり、



Y が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であり、

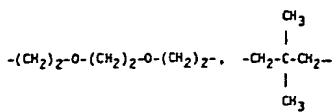
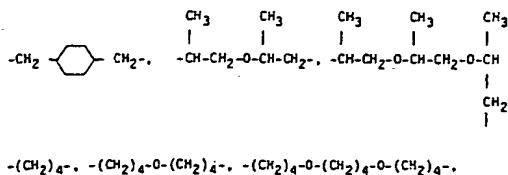


Q が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であり、



R₁ および R₂ が -H および -CH₃ よりなる群から選ばれる 1 倍の基であり、そして

Z が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基である。



反応条件

ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーの重要な特性は、すべての場合最終生成物においてポリエステルまたはヒドロキシモノビニルエーテルに由来するヒドロキシ基がほとんど無いことである。すなわち未反応のまま残存する

初のヒドロキシ基は約 10% 以下である。オリゴマー状のビニルエーテル末端基付き生成物が検出可能なヒドロキシ基を含まないこと、すなわち未反応のまま残存する反応体混合物の最初のヒドロキシ基は約 1% 以下であることが極めて好ましい。生成物中に遊離イソシアネート基が本質的に残存しないこと、すなわち反応体混合物の最初のイソシアネート基は約 1% 以下であることも重要である。一般にポリエステル (a)、ジイソシアネート (b) およびモノビニルエーテル (c) の比率は、当量数のヒドロキシ基およびイソシアネート基を供給すべく選ばれる。

ビニルエーテルオリゴマーは、ヒドロキシ末端基付きポリエステル (a) をイソシアネート化合物 (b) と反応させ、もしくはイソシアネート (b) をヒドロキシビニルエーテル (c) と反応させ、次いで付加物を残りの成分と反応させることにより製造するか、または 3 成分を同時反応させることもできる。(a)、(b) および (c) の比率は、(a) および (c) からのヒドロキシ基の総数 - 対 - (b) からのイソシアネート基の数の比率が約 1 : 1 であるべく選ばれる。(a) からのヒドロキシ基の数 - 対 - (c) からのヒドロキシ基の数の比率は約 0.5-5 とすべきである。この反応は 0-150°C の温度で実施することができる。溶剤、たとえばジエチルエーテル、塩化メチレンまたはトルエンを用い、後にオリゴマーから除去することができ、または溶剤の不在下で上記成分を反応させることができ。ジビニルエーテルモノマー、たとえば 1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルまたはトリエチレンジグリコールジビニルエーテルを溶剤として用いることができる。これらの化合物はヒドロキシモノビニルエーテルの製造に際して副生物として得られる。それらは遊離ヒドロキシ基を含まないので、イソシアネートと反応しないが、被膜の配合に際してオリゴマーと共に残留する可能性がある。

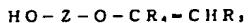
この反応は触媒を用いて実施することができるが、スズ含有触媒、たとえばジブチルスズジラウレートを用いてもよい。

ビニルエーテル末端基付きエステルモノマー

オブティカルコーティングの製造に有用なビニルエーテル末端基付きエステル

特表平5-506838 (7)

モノマーは上記のウレタンオリゴマーに関連があり、単官能性または多官能性であってもよい。それらは次式のヒドロキシビニルエーテル



を次式の活性化されたカルボン酸誘導体



と反応させることにより製造しうる。

式中、nは1~4であり、

Aは、1~180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25~500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₁およびR₂は、H、および1~10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

RはH、-CH₃、-CH₂CH₃、Cl、Brである。

nは1~4であってよいが、好みのモノマーにおいてはnは1または2であろう。Aについての好みの基には、フェニル、メチル、1~4個の炭素原子を含むアルキレン基、ビニルおよび置換フェニレンが含まれる。エステルモノマーの例には、芳香族エステル、たとえばベンゾエート、フクレート、イソフタレートおよびテレフタレート、ならびに脂肪族エステル、たとえばスクシネット、グルタレート、アジベート、マレートおよびスマレートが含まれる。特にベンゾエート、イソフタレート、スクシネットおよびグルタレートが極めて好みである。

R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基である。

これらのビニルエーテル末端基付きエステルは当業者が利用しうる各種の方法により製造することができ、特にこの反応はヒドロキシビニルエーテルと目的のメチルエステルのエステル交換反応により実施しうる。カルボン酸または対応する酸クロリドもしくは酸無水物も使用しうる。

ビニルエーテル末端基付きモノマー

これらのビニルエーテル末端基付き化合物はアルコール類の単官能性または多官能性誘導体であり、次式により表わしうる。



式中、n'は1~4であり、R₁およびR₂は、H、および1~10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Dはアルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルである。特に有用な代表的ジビニルエーテル化合物は1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジブロビレンジリコールジビニルエーテル、トリブロビレンジリコールジビニルエーテル、トリエチレンジリコールジビニルエーテルである。

これらの化合物は、アセチレンとジオール、たとえば1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジブロビレンジリコール、トリブロビレンジリコールおよびジエチレンジリコールを反応させることによって好都合に製造しうる。

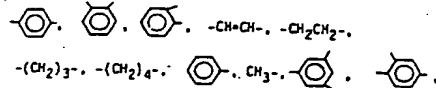
単官能性化合物を用いることもでき、これらはアセチレンとモノアルコール、たとえばシクロヘキサノール、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル、エチレンジリコールモノヘキシルエーテル、ジブロビレンジリコールモノメチルエーテル、およびエチレンジリコール-2-エチルヘキシルエーテルを反応させることにより製造しうる。

代表的な単官能性ビニルエーテルには、シクロヘキシルビニルエーテル、n-ブチルジエトキシビニルエーテル、n-ヘキシルエトキシビニルエーテル、メチルジブロビレンジリコールビニルエーテル、および2-エチルヘキシルエトキシ

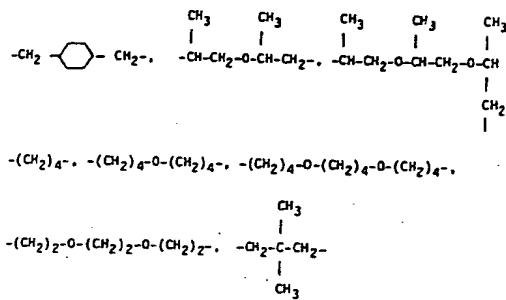
用な化合物の個々の例は、ビス(4-ビニルオキシブチルアジベート)、4-ビニルオキシブチルベンゾエート、ビス(4-ビニルオキシブチル)スクシネット、ビス(4-ビニルオキシブチル)マレート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルアセテート、4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルグルタレート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチル)マレートである。

特に好みのビニルエーテル末端基付きエステルモノマーの形態は下記の式を有するであろう。

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、Xは下記よりなり、

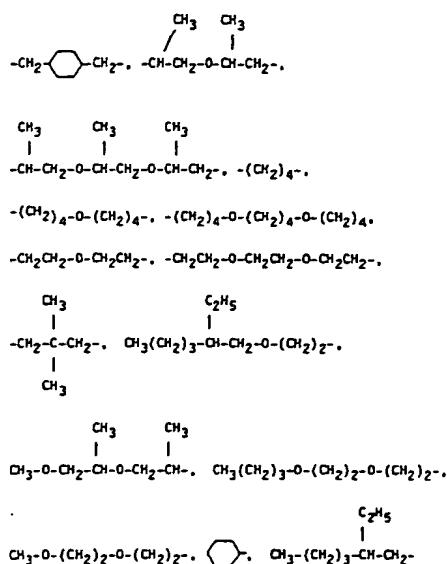


ビニルエーテルが含まれる。

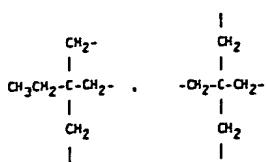
アルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーの特に好みの形態は次式を有するであろう：

R₁およびR₂が、-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして

Dは下記よりなる群から選ばれる。



特表平5-506838 (8)



オブティカルコーティングの説明

前記のように、オブティカルコーティングは通常は2層で付与され、内層は物理的特性において外層と著しく異なる。内側または第1被膜は外側または第2被膜より柔軟かつ弾性であり、これは内側被膜およびその下のガラスファイバーを保護しうる強靭なバリヤーを提供することを意図する。本発明者らが用いる配合物は同じビニルエーテル化合物群から選ばれるが、認識されるように著しく異なる特性が得られる。両層が化学的に関連をもつことは配合する者にとって有利である。

一般に各層は、前記ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを主部分、一般に第1被膜については60-80%、第2被膜については40-70%含むであろう。ビニルエーテル末端基付きエスチルモノマーは第2被膜の実質部分、たとえば約20-60%を構成し、一方第1被膜には約5-40%が用いられる。アルコール類から誘導されたビニルエーテルモノマーは、第1被膜には最高で約35%、第2被膜には最高で約40%の量で用いられる。

ビニルエーテル類を反応させて目的の被膜を形成させるために、カチオン性光開始剤が用いられる。これらの光開始剤の代表例は、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート塩類およびジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン塩類である。それらは通常はビニルエーテル類のブレンド配合物中に約0.1-5%の量で必要とされる。

上記の主成分のほかに、配合物は色素、安定剤、およびヒンダードフェノール

系酸化防止剤、たとえばイルガノックス1076、イルガノックス1035およびイルガノックス1010(チバ・ガイギー製のケイ皮酸誘導体)、光増感剤、たとえばベンゾフェノン、チオキサントンおよびフェナントロリン、ならびに当業者に周知の他の成分をも含有しうる。

オブティカルコーティングの硬化

本発明のビニルエーテル配合物は、当技術分野で既知の方法により硬化または重合させることができる。樹脂をたとえばエネルギー約50から恐らく最高で500KeVの範囲、功率約0.1-約1.0Mradの電子ビームで処理することにより放射線硬化させることができる。電子ビーム硬化は、有利には高速カチオン重合を行うためにヨードニウム塩またはスルホニウム塩の存在下で実施することができる。オニウム塩の存在下での紫外線硬化を採用してカチオン重合を行うこともできる。水銀灯からの紫外線が一般に用いられる。放射線活性化されたカチオン開始剤はクリヴェ(J. V. Crivello), Advances in Polymer Sci., 64, pp. 1-48 (1984)により概説されている。他の手段には、ルイス酸、たとえば三フッ化ホウ素の存在下、または苦酸、たとえば4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル(ChMVE)(1.0ヒドロキシル当量)と反応させることにより、ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを製造した。反応は10% 1.4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(CHVE)と組み合わせて実施された。生成物は透明、粘稠な液状樹脂であった。

実施例1

ポリプロピレンアジペート($M_w = 500$, ウィック・フォームレット33-225, 1.0ヒドロキシル当量)を改質MDI(BASF MP-102, 2.0 NCO当量)およびHBVE(1.0ヒドロキシル当量)と反応させることにより、ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを製造した。生成物は透明、粘稠な液状樹脂であった。

実施例2

ポリプロピレンアジペート($M_w = 2000$, ウィック・フォームレット33-56, 1.0ヒドロキシル当量)をTMXD1(2.0 NCO当量)およびHBVE(1.0ヒドロキシル当量)と反応させることにより、ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを製造した。生成物は透明、粘稠な液状樹脂であった。

実施例3

ファイバーオブティック用第2被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例1の生成物	5.5
CHVE ^(a)	1.0
HBVE-イソフタレート ^(b)	1.5
HBVE-スクシネット ^(b)	2.0
Ar, SPF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6960)	0.5

- (a) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)の反応生成物
- (b) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)の反応生成物
- (c) 1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(CHVE)

この配合物は25°Cで6300cpsの粘度および24°Cで1.51の屈折率を有していた。この配合物を3ミルのフィルムアブリケーターによりガラス板に被覆した。フィルムを水銀灯により窒素雰囲気で線量約0.5J/cm²において照射することにより硬化させた。硬化したフィルムを分析のためにガラス板から

取り外した。結果を後記の表Aにまとめる。

実施例4

他の第2被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例1の生成物	5.0
CHVE	1.0
HBVE イソフタレート	2.5
CHMVE グルタレート ^(b)	1.5
イルガノックス1076 ^(b)	1
Ar, SPF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6960)	0.5

(a) 4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルとグルタル酸の反応生成物

(b) 3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロケイ皮酸オクタデシル

この配合物は実施例3のものと同様な特性を備えているが、125°C(乾燥)の温度または相対湿度95%で95%に暴露した場合、いっそう安定である。この改良された安定性は酸化安定剤(イルガノックス)の使用および開始剤(Ar, SPF₆)の相異、ならびに多官能性モノマーの選択に起因する。

実施例5

ファイバーオプティック用第1(内側)被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例2の生成物	7.5
H B V E - イソフタレート	5
H B V E - ベンゾエート ¹⁾	2.0
A r , S S b F ₄ (ユニオン・カーバイドUVI-6974)	1

(a) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物

この配合物は25°Cで8500cpsの粘度および24°Cで1.49の屈折率を有していた。この配合物を6ミルのフィルムアブリケーターによりガラス板に被覆した。フィルムを水銀灯により窒素雰囲気で継続約0.5J/cm²において照射することにより硬化させた。硬化したフィルムを分析のためにガラス板から取り外した。結果を下記の表Aにまとめる。

表A
光ファイバー被膜特性

特性	実施例3 (外側)	実施例5 (内側)
モジュラス、25°C、50% RH(MPa)	8.25	1.1
破断点伸び(%)	1.8	1.00
弾性率、E' (MPa)		
25°Cおよび1ヘルツで	1.000	-
-38°Cおよび1rad/sで	-	1.0
吸水性(24時間浸漬)		
重量変化(%)	2.0	-1.3
吸水率(%)	2.5	1.2
抽出分(%)	0.5	2.5
完全硬化の線量(J/cm ²)	0.3-0.5	0.2-0.3

同様に見える配合物の調整によって、硬化させた場合に実際に著しく異なる特性を生じる可能性があることが分かる。内側被膜はその被膜の要求に従って柔軟かつ弾性であり、かつ低い吸水性を示す。外側被膜はこれよりはるかに硬く、内側被膜を保護するのに役立つであろう。

実施例6

他の第1被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例2の生成物	8.0
H B V E - イソフタレート	7.5
E H E V E :	1.2.5
A r , S S b F ₄ (ユニオン・カーバイドUVI-6974)	1

4-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル

この配合物を硬化させると、極めて低いモジュラスの被膜が形成された。これはアルコール類から誘導された単官能性ビニルエーテルモノマーの使用を表すものである。

要約書

ヒドロキシル末端基付きポリエステルまたはポリエーテル、ジイソシアネート、およびヒドロキシモノビニルエーテルを反応させることにより得られるビニルエーテルオリゴマーを、エステルまたはアルコール類から誘導しうる单官能性または多官能性ビニルエーテル末端基付きモノマー類と共に含有する組成物から、光ファイバー用被膜を調製しうる。

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成5年3月1日

特許庁長官 麻生渡

1. 特許出願の表示

PCT/US91/04233

2. 発明の名称

ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245.
モーリスタウン、コロンビア・ロード 101.
ビー・オー・ボックス 2245

名称 アライドーシグナル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電話 3270-6641~6646
氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭

5. 補正書の提出日

平成4年8月19日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

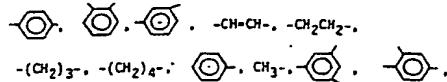
1通



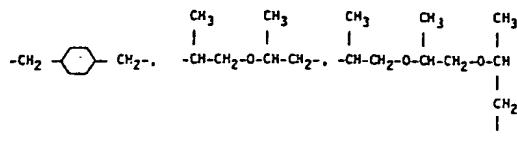
特にベンゾエート、イソフタレート、スクシネートおよびグルタレートが極めて好ましい。有用な化合物の個々の例は、ビス(4-ビニルオキシブチルアジペート)、4-ビニルオキシブチルベンゾエート、ビス(4-ビニルオキシブチル)スクシネート、ビス(4-ビニルオキシブチル)マレート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチル)グルタレート、4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルアセテート、4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルグルタレート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチル)マレートである。

特に好ましいビニルエーテル末端基付きエステルモノマーの形態は下記の式を有するであろう。

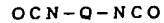
Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、



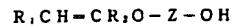
Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、Xは下記よりなり、



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、mは1-約100の平均値を有する)、
および(iii)次のジイソシアネート

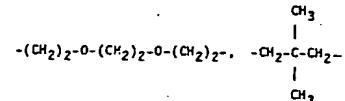
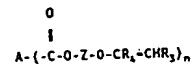


(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)
または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、
および(iii)次のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Zは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である)。

これらのビニルエーテルウレタンオリゴマーは次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーと混和される。



R₁およびR₂が-Hおよび-C₆H₅よりなる群から選ばれる1価の基である。

特表平5-506838 (11)

(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である)

(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー



(式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

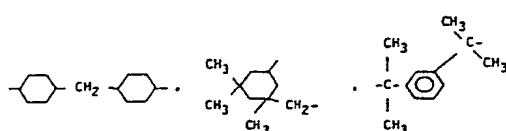
Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である)

(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー

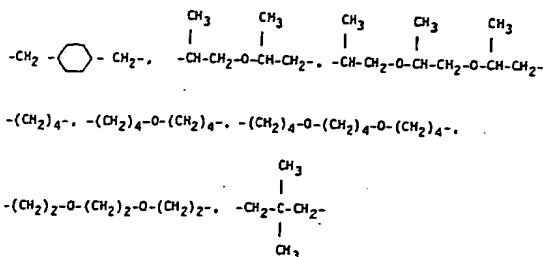


(式中、n'は1-4であり、



R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして

Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基である



3. (b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、

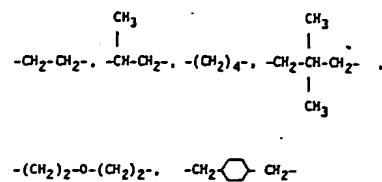
R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2または3価の基である)

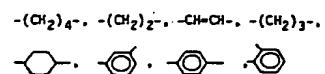
(d) 有効量の光開始剤。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

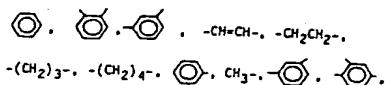
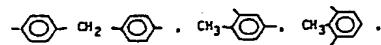
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、

特表平5-506838 (12)

5. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約50-85重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約50重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約50重量%であり、(b) および(c) の合計が50重量%を越えず、該組成物がさらに約0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

6. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約30-70重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約70重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約70重量%であり、(b) および(c) の合計が70重量%を越えず、該被膜がさらに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

7. 請求の範囲第5項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約60-80重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが約5-40重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で35重量%であり、(b) および(c) の合計が40重量%を越えない組成物。

8. 請求の範囲第6項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約40-70重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが20-60重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約40重量%であり、(b) および(c) の合計が60重量%を越えない組成物。

(b) 1. 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル；
 (c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (d) グルタル酸と4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルの反応生成物；
 (e) 有効量の光開始剤。

13. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の硬化した組成物で被覆された光ファイバー。

14. 請求の範囲第5項または第7項に記載の組成をもつ第1被膜を有する光ファイバー。

15. 請求の範囲第6項または第8項に記載の組成をもつ第2被膜を有する光ファイバー。

9. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：
 (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；
 (b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (c) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (d) 有効量のカチオン性光開始剤。

10. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：
 (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；
 (b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (c) 2-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル；
 (d) 有効量のカチオン性光開始剤。

11. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：
 (a) ポリプロピレンアジペートを改質4,4'-ジフェニルメタンジソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；
 (b) 1. 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル；
 (c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (d) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
 (e) 有効量のカチオン性光開始剤。

12. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：
 (a) ポリプロピレンアジペートを改質4,4'-ジフェニルメタンジソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

手 続 换 正 書

平成 5年 3月 1日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/04233

2. 発明の名称

ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人
 住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,
 モーリスタウン、コロンビア・ロード 101.
 ピー・オー・ボックス 2245
 名称 アライドーシグナル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 新大手町ビル 206区
 電話 3270-6641~6
 氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭



5. 换正の対象
 請求の範囲の欄

6. 换正の内容
 別紙の通り



特表平5-506838 (13)

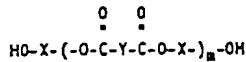
別紙

1. 明細書の【特許請求の範囲】を次の通り訂正します。

「1. 本質的に下記の反応生成物からなる、光ファイバーの被覆用組成物：

(a) 本質的に下記の反応生成物からなるビニルエーテルウレタンオリゴマー

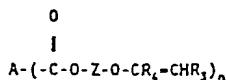
(i) 次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル



または次式のヒドロキシル末端基付きポリエーテル



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、



(式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である)；

(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー



(式中、n'は1-4であり、

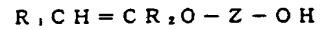
mは1-約100の平均値を有する)；

および(iii)次式のシイソシアネット



(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)または2以上の官能基を有するポリイソシアネット、

および(iv)次式のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である)

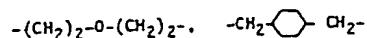
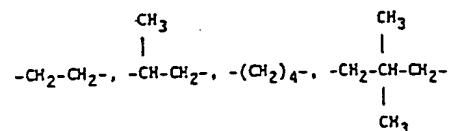
(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエスチルモノマー

R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2または3価の基である)

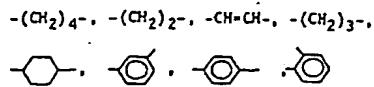
(d) 有効量の光開始剤。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

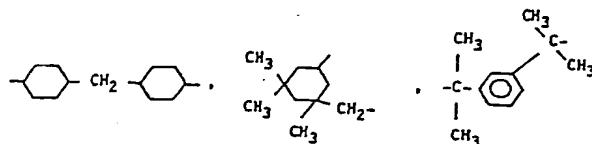
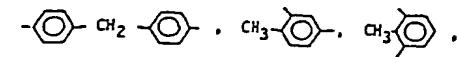
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Y が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であ
り、

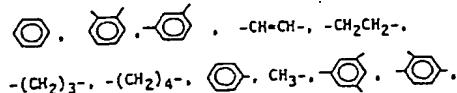


Q が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であ
り、

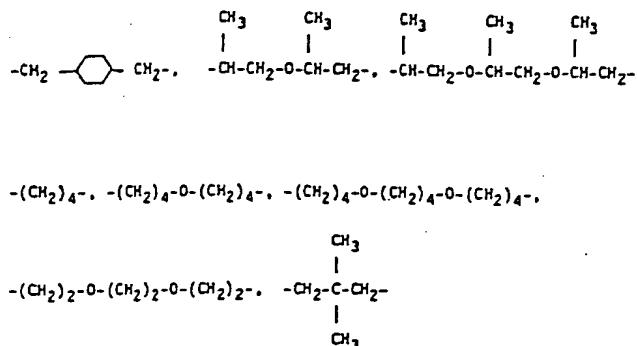


R₁ および R₂ が -H および -CH₃ よりなる群
から選ばれる 1 倍の基であり、そして

Z が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であ



Z が下記よりなる群から選ばれる 2 倍の基であ
り、



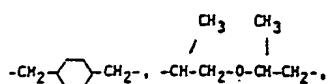
A が下記よりなる群から選ばれる 1、2 または
3 官能性の基であり、

R₃ および R₄ が -H および -CH₃ よりなる群
から選ばれる 1 倍の基である。

4. (c) のビニルエーテルモノマーにつき下
記よりなる、請求の範囲第 1 項に記載の組成物：

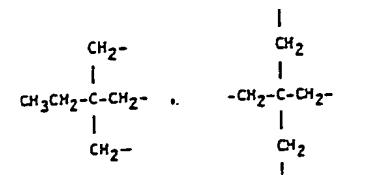
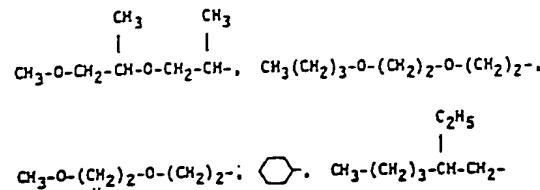
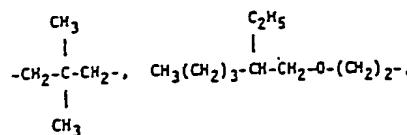
R₅ および R₆ が -H および -CH₃ よりなる群
から選ばれる 1 倍の基であり、そして

D が下記よりなる群から選ばれる



國際調查報告

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-, \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$$



I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If known classification symbols only, indicate 001)		International Application No. PCT/US 91/04233	
Applicant or International Filing Classification (IPC) or to be used International Classification and IPC			
IPC5: C 08 F 299/06, C 09 D 175/16, G 02 B 6/02			
II. FIELDS SEARCHED			
		National Documentation Searcher ¹	
Classification System ²		Classification Symbols	
Class/Region/Section		IPC5	
C 08 F; C 09 D		Documentation Searched other than National Documentation to the extent that such documents are included in Fields Searched ²	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ³			
Category ⁴	Citation of Document ⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passage ⁶		Related to Claim No. ⁷
A	US, A, 4472019 (BISHOP ET AL) 18 September 1984, see column 3, line 36 - line 47; abstract; claims 1-16 --		1-15
A	US, A, 4522465 (BISHOP ET AL) 11 June 1985, see abstract; claims 1-12 --		1-15
A	US, A, 4682851 (ROBERT E. ANSEL) 28 July 1987, see abstract; claims 1-4 --		1-15
A	US, A, 4741596 (BROER ET AL) 3 May 1988, see abstract; claims 1-9 --		1-15
¹ Special categories of cited documents: "a" "a" document referred to in the present application as not being concerned with the present invention "b" prior art document published on or after the international filing date "c" document which may have effects on primary (claims) or secondary (allowability, non-infringement, etc.) aspects of the present application "d" document referring to and/or discussing, etc., exhibition or trade fairs "e" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "f" document published after the international filing date but before the priority date, the claimed invention being concerned with the same subject matter "g" document of particular relevance, the claimed invention being concerned with the same subject matter but not published in the art "h" document of particular relevance, the claimed invention being concerned with one or more aspects but not with the whole of the claimed invention "i" document published in the art "j" document member of the same patent family			
IV. CERTIFICATION			
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Starting of the International Search Report		
2nd October 1991	2 OCT 1991		
International Searching Authority		Signature of Examiner/Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		Mme N. KUIPER 	

國際調查報告

PCT/VS 91/04233

SA 49409

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office (EPO) file on 30/08/91.

Patient description cited in research report	Perturbation date		Perturbant family member(s)	Perturbation date
US-A- 4472019	18/09/84		CA-A- 1201840 EP-A-B- 0114582	11/03/86 08/08/84
US-A- 4522465	11/06/85		CA-A- 1236625 EP-A- 0145523 JP-A- 60118758	10/05/88 25/05/85 26/05/85
US-A- 4682851	28/07/87		US-A- 4624994	25/11/86
US-A- 4741596	03/05/88		EP-A-B- 0167199 JP-A- 61020008 NL-A- 8401981	08/01/86 28/01/86 16/01/86

第1頁の続き

⑤Int. Cl.
G 02 B 6/44

識別記号 庁内整理番号
301 A 7036-2K

⑥発明者 レヴィー, アルヴァイン・チャーリズ アメリカ合衆国ジョージア州30338, アトランタ, ウィンディング・プランチ・コート 1056

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5 : C08F 299/06, C09D 175/16 G02B 6/02		A1	(11) International Publication Number: WO 92/04388 (43) International Publication Date: 19 March 1992 (19.03.92)
(21) International Application Number: PCT/US91/04233 (22) International Filing Date: 13 June 1991 (13.06.91)		(74) Agent: ROONEY, Gerard, P.; Allied-Signal Inc., Law Department (C.A. McNally), P.O. Box 2245R, Morristown, NJ 07962-2245 (US).	
(30) Priority data: 574,705 29 August 1990 (29.08.90) US		(81) Designated States: AT (European patent), AU, BB, BE (European patent), BG, BR, CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FI, FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), HU, IT (European patent), JP, KP, KR, LK, LU (European patent), MC, MG, MW, NL (European patent), NO, PL, RO, SD, SE (European patent), SU ⁺ .	
(71) Applicant: ALLIED-SIGNAL INC. [US/US]; Law Department (C.A. McNally), P.O. Box 2245R, Morristown, NJ 07962-2245 (US).		Published <i>With international search report.</i>	
(72) Inventors: LAPIN, Stephen, Craig ; 26478 N.E. Lakeshore Drive, Wauconda, IL 60084 (US). LEVY, Alvin, Charles ; 1056 Winding Branch Court, Atlanta, GA 30338 (US).			

(54) Title: VINYL ETHER BASED OPTICAL FIBER COATINGS

(57) Abstract

Optical fiber coatings may be prepared from compositions containing a vinyl ether oligomer prepared by reacting an hydroxyl-terminated polyester of polyether, a diisocyanate, and a hydroxy monovinyl ether, with mono or multifunctional vinyl ether terminated monomers, which may be derived from esters or alcohols.